



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 100 29 078 A 1

⑯ Int. Cl.?:
C 07 D 495/04
// (C07D 495/04,
333:00)C07D 319:14

⑯ Aktenzeichen: 100 29 078.7
⑯ Anmeldetag: 13. 6. 2000
⑯ Offenlegungstag: 20. 12. 2001

⑯ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:
Jonas, Friedrich, Dipl.-Chem. Dr., 52066 Aachen, DE

DE 100 29 078 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Verfahren zur Herstellung von 3,4-Alkylendioxythiophenen

⑯ Ein Verfahren zur Herstellung von 3,4-Alkylendioxythiophenen durch Decarboxylierung von 3,4-Alkylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, dass die Decarboxylierung in Aminen der Formel I
 $N-R^1R^2R^3$
in der R¹, R² und R³ gleich oder verschieden für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten, linearen oder verzweigten Alkyrest mit 1 bis 30 C-Atomen, für einen gegebenenfalls substituierten Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen oder R¹ und R² gemeinsam für eine ringbildende Alkylengruppe mit 3 bis 10 C-Atomen stehen, als Lösungsmittel durchgeführt wird, liefert die Thiophene in guter Ausbeute ohne Verwendung von kupferhaltigen Katalysatoren.

DE 100 29 078 A 1

Beschreibung

[0001] In der letzten Zeit haben organische leitfähige Polymere in der Technik mehr und mehr Verbreitung gefunden. Einsatzgebiete sind z. B. die Durchkontaktierung von Leiterplatten (EP-A-553671), Antistatikausrüstung fotografischer Filme (EP-A-440957) oder als Elektrode in Feststoffelektrolytkondensatoren (EP-A-340512). Besondere Bedeutung auf diesen Gebieten haben Poly-3,4-alkyldioxothiophene (EP-A-339340) erlangt, die sich durch hohe Stabilität und elektrische Leitfähigkeit auszeichnen. Die zu ihrer Herstellung erforderlichen monomeren 3,4-Alkyldioxothiophene können prinzipiell nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden. Die Herstellung von 3,4-Alkyldioxothiophenen erfolgt z. B. durch Decarboxylierung der 3,4-Alkyldioxothiophen-2,5-dicarbonsäuren in Gegenwart von Kupferkatalysatoren wie Kupferchromit (O. Stephan et al., "Journal of Electroanalytical Chemistry", 443, (1998) 220).

[0002] Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass das während der Reaktion gebildete Alkyldioxothiophen vom Kupferkatalysator abgetrennt werden muss und der Kupferkatalysator aufwendig entsorgt werden muss.

[0003] Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, dass auf die Verwendung von kupferhaltigen Katalysatoren verzichtet werden kann, wenn man Amine als Lösungsmittel für die Decarboxylierung verwendet. Geeignete Amine entsprechen der allgemeinen Formel I



in der R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden für Wasserstoff oder einen ggfs. substituierten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 C-Atomen oder für einen ggfs. substituierten Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen stehen. Die Reste R^1 und R^2 können auch gemeinsam eine ringbildende Alkylengruppe mit 3 bis 10 C-Atomen bilden.

[0004] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von 3,4-Alkyldioxothiophenen durch Decarboxylierung von 3,4-Alkyldioxothiophen-2,5-dicarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, dass die Decarboxylierung in Aminen der Formel I



in der R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden für Wasserstoff oder einen ggfs. substituierten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 C-Atomen, für einen ggfs. substituierten Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen oder R^1 und R^2 gemeinsam für eine ringbildende Alkylengruppe mit 3 bis 10 C-Atomen stehen, als Lösungsmittel durchgeführt wird.

[0005] Besonders bevorzugt sind tertiäre Amine, d. h. R^1 , R^2 und R^3 sind gleichzeitig ungleich Wasserstoff.

[0006] Als Beispiele für Amine der Formel I seien genannt: Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin, Morphinolinoethanol, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, 2-Diethylaminoethanol, 2-(2-Diethylaminoethoxy)ethanol, 2-Dibutylaminoethanol, Bis-(2-hydroxyethyl)-amin, Butyl-bis-(2-hydroxyethylamin), Bis-(2-hydroxyethyl)-oleylamin, 2-(2-Aminoethylamino)-ethanol, Propanolamin, 1-Amino-2-propanol, 3-Methoxypropylamin, 3-Ethoxypropylamin, 3-Butoxypropylamin, 1,4-Butanediolbis-(3-aminopropylether), 3-Dimethylamino-1-propanol, 3-Diethylaminoethanol, Triisopropanolamin, 3-Hydroxybutylamin und Bis-(2-hydroxypropylamin)-amin.

[0007] Bevorzugt sind Amine der Formel I mit Siedepunkten über 50°C, besonders bevorzugt mit Siedepunkten über 100°C. Ganz besonders bevorzugt sind Amine der For-

mel I, deren Siedepunkte höher als die der entsprechenden Alkyldioxothiophene liegen. In diesen Fällen kann das 3,4-Alkyldioxothiophen direkt aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation isoliert werden.

[0008] Die Decarboxylierung der Alkyldioxothiophendicarbonsäuren erfolgt bei Temperaturen zwischen 0°C und 300°C, bevorzugt zwischen 100 und 200°C.

[0009] Die Reaktion kann bei Normaldruck oder im Fall niedrig siedender Lösungsmittel unter Druck erfolgen. Im Fall hochsiedender Lösungsmittel kann auch unter Unterdruck gearbeitet werden und ggfs. gleichzeitig das gebildete Alkyldioxothiophen abdestilliert werden.

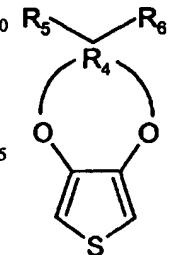
[0010] Die Reaktionszeit kann zwischen wenigen Minuten und mehreren Stunden liegen. Reaktionstemperatur und Dauer werden so aufeinander abgestimmt, dass eine gleichmäßige CO₂-Entwicklung gewährleistet ist. Bezogen auf Alkyldioxothiophendicarbonsäure werden 50 bis 10000 Gew.-% des tertiären Amins zugesetzt. Bevorzugt werden 100 bis 500 Gew.-% verwendet.

[0011] Die tertiären Amine können allein oder als Mischung eingesetzt werden. Weiterhin können dem Reaktionsgemisch unter den Reaktionsbedingungen inerte Lösungsmittel zugesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. hochsiedende aromatische Kohlenwasserstoffe, amidische Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon.

[0012] Die Abtrennung der gebildeten Alkyldioxothiophene erfolgt im allgemeinen durch Destillation, ggfs. unter verminderterem Druck. Im Falle bei Raumtemperatur fester Alkyldioxothiophene ist es aber auch möglich, die Alkyldioxothiophene z. B. durch Fällung mit nicht-Lösungsmitteln zu isolieren und durch Umkristallisation weiter zu reinigen.

[0013] Im Rohprodukt ggfs. noch enthaltene Aminreste können z. B. durch Behandlung des Rohproduktes mit sauren Ionenaustauschern entfernt werden.

[0014] Nach dem erfundungsgemäßen Verfahren können speziell Alkyldioxothiophene der Formel II



(II)

in der R^4 für einen Alkenrest mit 1 bis 10 C-Atomen und R^5 , R^6 gleich oder verschieden für H, einen ggfs. substituierten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, -(CH₂)_nOH mit n = 1 bis 12 oder einen Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen oder -((CH₂)_n-O-(CH₂)₂-SO₃H stehen, hergestellt werden.

Beispiel

[0015] In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler mit Gasableitung und Rührer werden 750 g Triethanolamin vorgelegt. Unter Röhren werden 272,5 g 3,4-Ethylendioxothiophen-2,5-dicarbonsäure eingetragen. Anschließend wird unter Röhren in 3 Stunden auf 160°C aufgeheizt. Die Decarboxylierung beginnt ab 150°C. Es wird bis zum Ende der

Gasentwicklung bei 160°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend abgekühlt und über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne im Vakuum fraktioniert destilliert. Die bei 55–60°C/0,3 mbar siedende Fraktion wird gesammelt.

Ausbeute: 136,3 g 3,4-Ethylendioxythiophen (81% d.Th.)

Vergleichsbeispiel

[0016] In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler mit Gasableitung und Rührer werden 750 g Mesitylen vorgelegt. Unter Röhren werden 272,5 g 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure eingetragen. Anschließend wird unter Röhren in 3 Stunden auf 160°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 12 Stunden weitergerührt. Es erfolgt keine Decarboxylierung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 3,4-Alkylendioxythiophenen durch Decarboxylierung von 3,4-Alkylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, dass die Decarboxylierung in Aminen der Formel I

N-R¹,R²,R³ (I),

in der R¹, R² und R³ gleich oder verschieden für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 C-Atomen, für einen gegebenenfalls substituierten Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen oder R¹ und R² gemeinsam für eine ringbildende Alkylengruppe mit 3 bis 10 C-Atomen stehen, als Lösungsmittel durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin ein tertiäres Amin ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 3,4-Ethylendioxythiophen hergestellt wird.

20

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -